



TITLE:

Fe-Pd合金のbctマルテンサイト晶の形成パターン(パターン形成、運動と統計,研究会報告)

AUTHOR(S):

大嶋, 隆一郎

CITATION:

大嶋, 隆一郎. Fe-Pd合金のbctマルテンサイト晶の形成パターン(パターン形成、運動と統計,研究会報告). 物性研究 1991, 57(3): 407-413

ISSUE DATE:

1991-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94840>

RIGHT:

Fe - Pd 合金の bct マルテンサイト晶の形成パターン

阪大・基礎工

大嶋隆一郎

§ はじめに

マルテンサイトは鋼 (Fe - C 合金) を高温相のオーステナイト (面心立方構造: fcc) から室温へ急冷 (焼き入れ) した際に得られる準安定構造の緻密で硬い体心正方晶 (bct) に与えられた名称であった¹⁾。このマルテンサイトへの相転移が音速に近い速さで格子の協調的なせん断変化で進行することが明らかになり、その後同様の相転移が多くの合金系で観察されるようになった。現在では固体の一次相転移で、相の化学自由エネルギーと関係して起こる格子の特定の結晶学的方向への協調的なせん断変形による転移をマルテンサイト変態と呼んでいる。その特徴は以下のようにまとめられる。

- (1) 単相から単相へのせん断変形であり、変態に伴って成分は変化しない。即ち無拡散転移である。
- (2) 転移温度は冷却温度に依存しない。
- (3) 母相と変態相の間に結晶方位関係が存在する。
- (4) 特定の晶癖面を有する。晶癖面は変態に際して、マルテンサイト晶が母相格子と連結を保ちながら成長出来る面で母相格子の指数で与えられる。
- (5) 相転移に伴う格子欠陥の導入がある。

マルテンサイト変態は固相中で結晶構造の異なる固相が核形成、成長によって進行するものであるから、変態には弾性歪、塑性歪が大きく関係する。図 1 に示すように固相中で

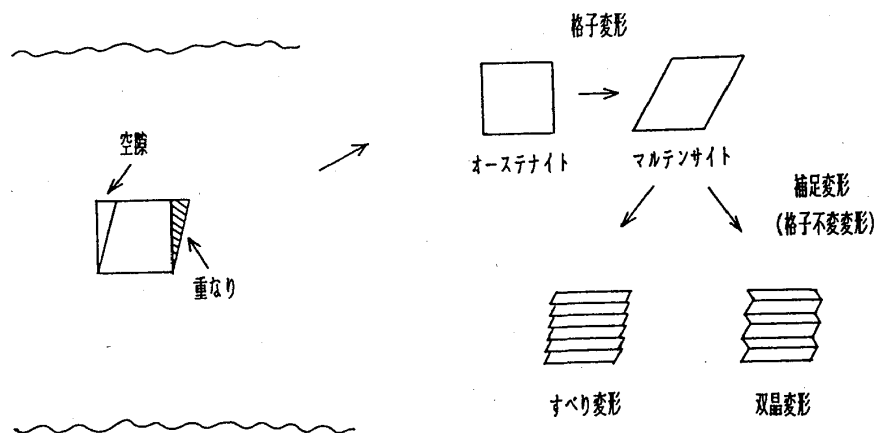


図 1 マルテンサイト変態における格子変形と補足変形の説明図

マルテンサイト相（以下 M 相）がせん断変形で形成されると（格子変形），母相と M 相が重なる領域と空隙が生ずる。実際には著しく脆い材料でない限り、母相格子と M 相格子は界面でつながるように調整が行われる。通常、それらの歪を小さくするように M 相はレンズ状の形態をとるが、界面での歪が弾性歪だけで賄えない場合にはさらに M 相や母相が塑性変形を受ける。この調整を補足変形と呼び、M 相自身がせん断変形（格子不変変形）して双晶、積層欠陥、転位等の格子欠陥が導入されることで母相との格子連結を可能にする。場合によっては母相自身にも転位が導入される。また相転移を可能にするせん断変形は 1 種類だけでなく、結晶学的に等価な変形様式が複数（通常は 24 通り）あるので、母相中には様々な向きに M 相が形成される。それらの M 相結晶を variant（兄弟晶）と呼んでいる。兄弟晶は母相中での歪を小さくするように形成されるので独得の形態をとる場合が多くそれを自己調整（self-accommodation）と呼んでいる。

ここでは我々が行ってきた Fe - Pd 合金のマルテンサイト変態の研究のなかで特に bct 構造の M 相の特徴的なパターン形成について示す。

§ Fe - Pd のマルテンサイト変態

Fe - Ni 合金は Fe - C 合金と並ぶ典型的なマルテンサイト合金である。その M 相は bcc で、Ni 濃度が 30at% 付近の合金のマルテンサイト変態温度室温近傍にあり実験が容易であることから非常に多くの研究がなされてきた。また Ni 濃度がより高い合金では室温付近での熱膨張係数がほぼ零となるインバー効果を示すことでも知られている。一方周期律表で Ni のすぐ下にある Pd と Fe との合金もインバー効果を示すことが知られている。また Ni と Pd では互いに良く似た物性を示しかつ全率固溶体を形成するので Fe - Pd 合金は Fe - Ni 合金と同様のマルテンサイト変態を起こすことが期待される。しかしながらそのマルテンサイト変態の研究は従来 20at% 以下の Pd 濃度の合金についてなされたのみであった。我々はそれより Pd 濃度の高い合金について調べ 30at% Pd の Fe - Pd 合金が逐次マルテンサイト変態を起こすことを発見しその変態機構について詳細に調べて来た。図 2 は得られた M 相の状態図である²⁾。低 Pd 濃度側では Fe - Ni 系と同様の変態であるが、Pd が 27.5at% Pd を越えると M 相の構造が bcc から bct に変わり、正方性を示すようになる。この軸比 ($c/a > 1$) は Pd 濃度に比例して大きくなる。Fe - C 合金の M 相の正方性は bcc - Fe の c 軸上の格子間位置をサイズの小さい C 原子が優先的に占めるためであり、また Fe - Pd 合金のような母相が規則格子 ($L1_2$) を形成する系ではサイズの大きい Pt 原子が特定の位置を示めることで説明出来る。しかしながら Fe - Pd 系では 25 at % 付近では規則格子の存在は報告されておらず、我々の実験でもそれは認められなかった。それ故我々は正方性の原因について調べてきたが、最近の高分解電顕観察の結果からは Pd 原子のクラスターの形成が示唆された。30at% 付近では母相の fcc 相から一旦 fct 相へ相転移し更にそれから bct 相へ転移する。この逐次相転移は前段は二次相転移的な熱弾性型のマルテンサイト変態であり、後段は典型的な一次のマルテンサイト変態である。この前段

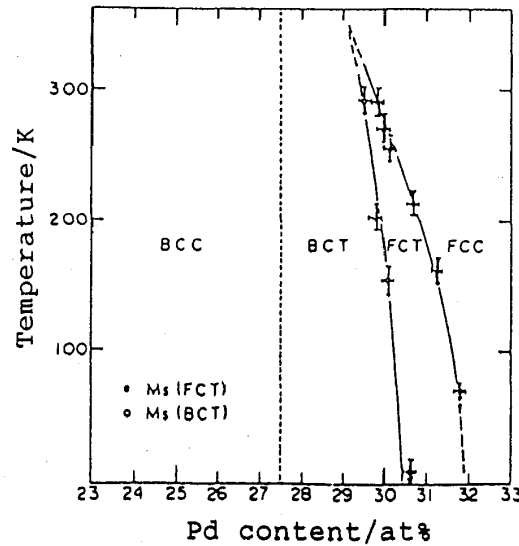


図2 Fe-Pd 合金系のマルテンサイト相図

の変態では特徴ある変態の前駆現象が出現するがその全容についてはここで触れない。興味ある読者は文献を参照していただきたい³⁻⁵⁾。

§ bct マルテンサイトの自己調整

図3に30at% Pdを含むFe-Pd合金の母相単結晶を冷却した際に観察されるbctマルテンサイトの代表的な光顕写真を示した。写真上で黒または白の線條のコントラストに見えるものが結晶表面に顔を出している個々のM相結晶である。稲妻状に観察される(a)は一枚のM相結晶の先端から兄弟晶のM相が形成されさらにその先端からもとの結晶方位のM相が形成されそれが連続した結果である。この状態から試料を僅かに冷却するとM相先端から再び兄弟晶のM相が形成される。これはM相先端部の応力集中部が優先的核形成位置として働くためと考えられる。また(b)はコロニー状にM相が形成された場合である。このコロニー中には4種類の兄弟晶が存在している。またコロニー間隔もほぼ等しいことからM相の形成には長範囲の応力効果が存在していることが示唆される。このような試料から電顕観察用薄膜試料を作成し電顕で観察した結果の一例が図4である。板状に見えるM相が隣りあって形成されている。A-Dはそれぞれ兄弟晶を示してある。それぞれの結晶中では補足変形で生じた $\{112\}$ 双晶が存在する。このようなサイズの結晶の方位はX線ラウエ法で求めることは困難であるので精度は少しおちるが電顕の制限視野回折法を用いて個々の結晶の方位を決定し、母相とM相の結晶方位関係を求め、また兄弟晶同志の方位関係も決定した。その結果結晶方位関係は $(011)_b // (111)_f$, $[01\bar{1}]_b // [11\bar{2}]_f$ に近いことが分った。ここで添え文字b, fはそれぞれ体心立方晶(M相)、面心立方晶(母相)を示している。この方位関係はFe-Niで報告されている西山-Wassermannの関係に近い。さらに図5で示したようにM相の晶癖面は $\{011\}$ に近く $\{225\}$, $\{259\}$, $\{3\ 10\ 15\}$ となる他のFe系合金のM相とは様相が異なる。また室温でX

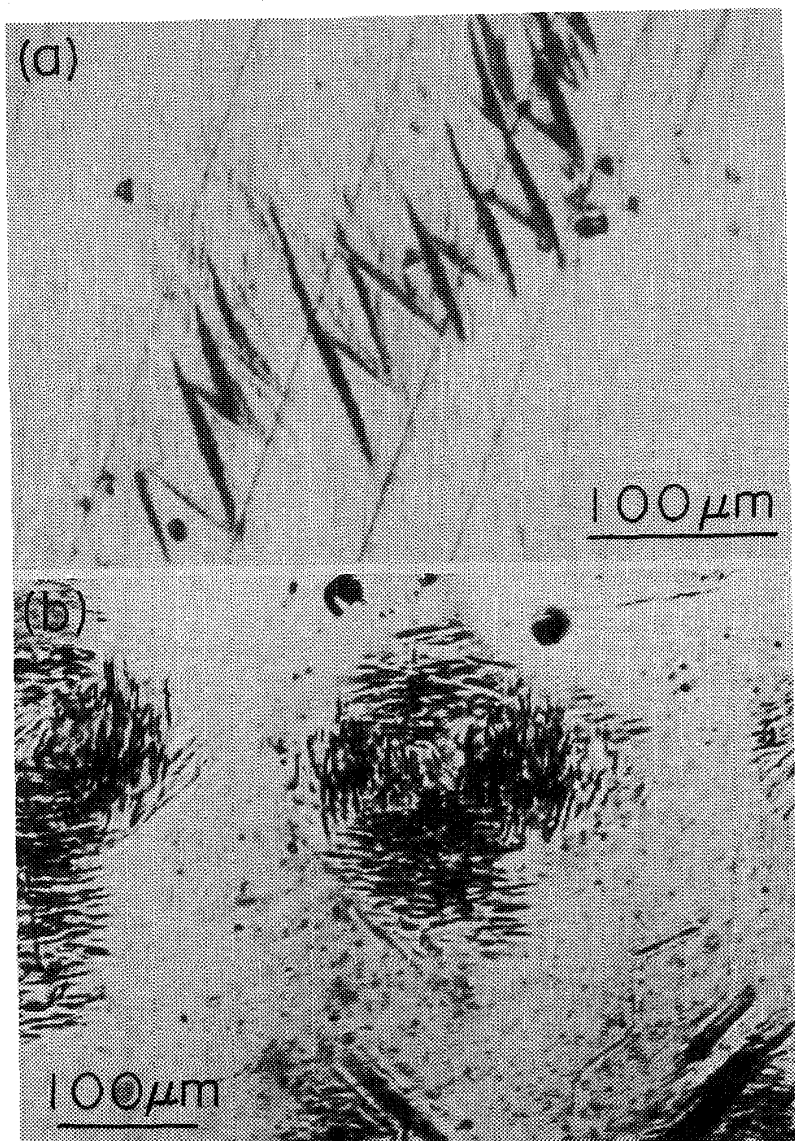


図3 bct マルテンサイト晶の光顕写真
(Fe - 29.8at%Pd 合金)

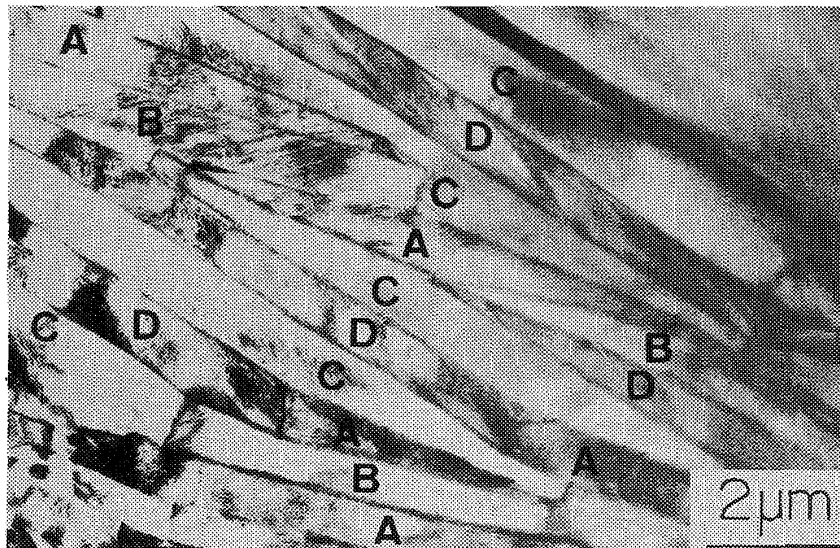


図4 bct マルテンサイト晶の光顕写真
(A, B, C, Dは各々兄弟晶を示す。)

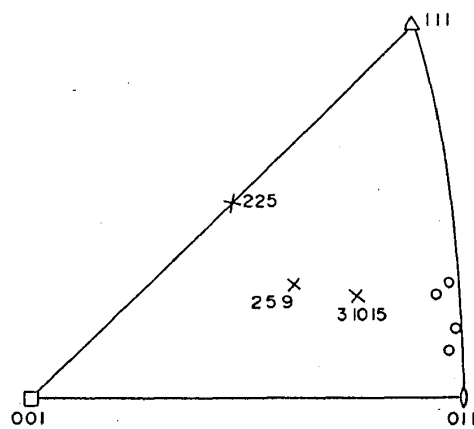


図5 bct マルテンサイトの晶癖面 (○印)
を示すステレオ投影図

線回折で求めた母相の格子常数は 0.3756nm , M相のそれは $a=0.2964\text{nm}$, $c=0.3015\text{nm}$ と求められ、これから変態に伴う1原子当りの比体積を計算すると母相とM相では殆ど差がない。これはFe-Ni等でM相の方が数%の体積増加を示すことと較べると対照的である。これらの結果は本系のM相の自己調整は他の系に比して異なる可能性のあることを示唆する。求められた格子常数を用いて Wechsler, Lieberman, Read による現象論 (WLR)⁶⁾を本系に適用して解析を行った⁷⁾。晶癖面は計算では $(0.151548, 0.74435, 0.65029)$ と決定されこれは実験的に求めた $(0.1415, 0.7160, 0.6836)$ に近いことから、本系におけるWLRの適用は妥当であると結論できた。さらに変態に伴う形状変化、形状変化行列を計算すると表1のような結果が得られ、単独のM相のみが形成された場合と比較すると兄弟晶A, B, C, Dがコロニーとして形成された場合には行列の非対角成分は著しく小さくなり単位行列に近くなることが分かる。このことは4種類の兄弟晶が集団として形成されると系全体として変態に伴う変態歪を兄弟晶同志で互いに調整してマクロな外部歪が出

表1 兄弟晶 (A—D) の組合せによる形状変化行列の変化

Original	0.99436	-0.02772	-0.02421
	-0.02225	1.10931	0.09548
	-0.02421	-0.11895	0.89610
A+B	0.99436	-0.02597	-0.02597
	-0.00098	1.00270	-0.01173
	-0.00098	-0.01173	1.00270
A+C	0.99436	-0.00175	0.00175
	0.02323	1.00270	-0.01173
	-0.02323	-0.01173	1.00270
A+D	0.99436	0.00000	0.00000
	0.00000	1.10931	0.09548
	0.00000	-0.11895	0.89610
A+B +C+D	0.99436	0.00000	0.00000
	0.00000	1.00270	-0.01173
	0.00000	-0.01173	1.00270

現しないことを意味する。

多結晶試料でそのオーステナイト晶に $\{111\}$ 焼鈍双晶を含む時には双晶面近傍では異なる結果が得られた。この場合マルテンサイトは双晶界面で核形成される場合が多い。この時、出現する兄弟晶の組合せは限られ24通りの可能性がある兄弟晶の種類が6種類に減少する。これは双晶界面の片側で形成されたM相に対して界面の反対側では結晶方位が 180° 回転しているために歪を緩和出来る兄弟晶の種類が制約を受けるためと解釈出来る。このようにFe-Pd合金のコロニー状に形成されるbctマルテンサイト晶の特徴的なパターンは各兄弟晶が変態に伴なうマクロ歪を互いに打ち消すように自己調整した結果と結論出来た。

文 献

- 1) F. Osmond: Compt. Rend., **118** (1894), 532.
- 2) M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: Trans. JIM., **27** (1986), 719.
- 3) R. Oshima, M. Sugiyama and F. E. Fujita: Metall. Trans., **19A** (1988), 803.
- 4) S. Muto, R. Oshima, and F. E. Fujita: Acta Metall. Mater., **38** (1990), 685.
- 5) S. Muto, S. Takeda and R. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990), 2066.
- 6) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read: Trans. AIME., **197** (1953), 1503.
- 7) K. Tanaka and R. Oshima: Mater. Trans. JIM., **32** (1991), 325.